

知识介绍

表面光接枝原理、方法及应用前景

杨万泰 尹梅贞 邓建元 杜久明

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京, 100029)

摘要 介绍了表面光接枝的原理、方法和应用前景。表面光接枝主要是用芳酮引发有机材料产生表面自由基,从而引发单体聚合生成表面接枝链。实施方法有气相法、液相法和连续液相法。表面光接枝应用领域广泛,可用于聚合材料的表面改性以及表面功能化。

关键词 表面光接枝,有机材料,表面改性,表面功能化

引言

目前高分子材料已在材料领域发挥着重要的作用,进入80年代,由于高分子材料表面能太低,已不能满足人们的使用要求,故科学家们开始研究探索聚合物材料的表面改性。表面改性是指在保持材料或制品原性能的前提下,赋予其表面新的性能。目前主要应用方法有表面涂覆法、用火焰、电晕放电、酸处理等手段的表面氧化法、表面活性剂法、等离子体法、高能辐射、紫外辐射以及其它方法引发的表面接枝聚合等。

在这些方法中,以紫外光引发的表面接枝聚合(表面光接枝)具有两个突出的特点:(1)紫外光比高能辐射对材料的穿透力差,故接枝聚合可严格地限定在材料的表面或亚表面进行,不会损坏材料的本体性能;(2)紫外辐射的光源及设备成本低,易于连续化操作,故近年来发展较快,极具工业应用前景。

表面光接枝的研究始于1957年的Oster等人(美国)的报道^[1],近年来西欧等国的研究报道愈来愈多,其应用领域也已从最初的简单表面改性发展到表面高性能化、表面功能化、接枝成型方法等高新技术领域。国内目前这方面的研究还很少,基本上属于空白。笔者在瑞典B. Rånby教授的研究室从事近3年的表面光接枝领域的研究。这里笔者拟结合自己在国内外的研究工作经历和结果,在简单介绍表面光接枝原理和实施方法之后,分析和预测该高技术各个领域的用途。

1 表面光接枝的化学原理

生成表面接枝聚合物的首要条件是生成表面引发中心——表面自由基,依据产生方式的不同,可分为3种方法。

1.1 含光敏基聚合物辐照分解法

对于一些含光敏基(如羰基),特别是侧链含光敏基的聚合物,当UV光照射其表面时,会发



杨万泰 男,41岁,教授,博导。1982年毕业于清华大学化工系高分子化工专业,1985年3月在北京化工大学高分子系取得硕士学位后留校工作,1996年4月在瑞典皇家理工学院取得工学博士学位。目前正在从事的研究方向:可控性表面接枝聚合的理论及应用,阴离子和自由基活性聚合,高分子材料的表面改性。拥有3项发明专利,发表论文30多篇。

2 实施方法

2.1 气相法

聚合物样品、单体、光敏剂被置于一密闭的容器中,加热使溶液蒸发,从而在弥漫着溶剂、单体和引发剂的气氛中进行表面光接枝^[2],光敏剂可以被加热成蒸气,也可被预先涂在样品的表面。该体系优点有两个:一是由于单体和光敏剂以蒸气状态存在,自屏蔽效应小,二是样品表面的单体浓度极低,故接枝效率高。缺点是反应慢,辐射时间长。

2.2 液相法

把光敏剂、单体或其他助剂配在一起制成溶液,直接将聚合物样品置于溶液中进行光接枝聚合,也可以先将光敏剂涂到样品上,再放入溶剂中。1977 年,日本 Tazuke 等人发明了一种特殊的液相表面接枝方法,较好地解决了溶液的自屏蔽问题^[3],缺点是均聚物难以避免,难以实现连续化作业。

2.3 连续液相法

该连续液相接枝法是 B. Rånby 等人 1986 年发明的^[4],其工艺装置如图 1 所示。

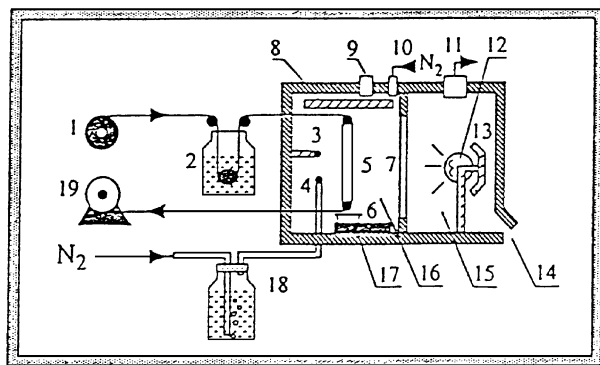


图 1 一个连续液相反应装置

1—进料辊;2—预浸液;3—热电偶;4—反应液蒸汽入口;5—运输辊;6—盛单体的容器;7—石英窗;8—冷却水管道;9—出气口;10—氮气进气口;11—空气出气口;12—紫外光灯;13—抛物面反射镜;14—空气进气口;15—灯匣;16—反应腔;17—电子加热器;18—反应溶液;19—电机

聚合物基体可为纤维或薄膜,在电机(19)牵引下经由溶有光敏剂和单体的预浸液(2)进入反应腔(16)内,UV 射线穿过石英窗(7)对其进行辐照。反应腔内充有氮气及挥发的溶剂、引发剂和单体的蒸气,UV 辐照时间随电机速度变化而相应改变。反应完毕以合适的溶剂除去基材上剩余的单体、引发剂及均聚物,置于空气中干燥并收卷。该方法最突出的优点有两个:(1)基体通过预浸液后形成一极薄的液层表面,因此自屏蔽效应最小;(2)实现了对纤维和薄膜的连续化反应作业,利于工业推广。

3 应用

3.1 薄膜的表面改性

3.1.1 工业包装膜 目前的 PE、PP、PVC、PET 等工业包装膜,在实际使用中均存在两个问题,难

印刷和难粘接。一般在印刷之前要进行电晕处理,有时还要涂以特种底漆,然后使用昂贵的特种印刷油墨,因而成本很高,且印刷质量也不好。表面光接枝法可以将强极性的亲水基团引入薄膜的表面,并且由于接枝链与基体薄膜以化学键相联,该新的表面具有持久性,从根本上改变现有的塑料薄膜印刷技术。

3.1.2 农膜 国内农膜主要以聚乙烯棚、地膜为主,无雾滴 PE 棚膜是国家确定的从现在起至 2010 年间大力发展的棚膜品种之一。用无雾滴棚膜替代普通棚膜可提高产量 15%,因此其经济和社会效益是巨大的。目前国内的无雾滴棚膜无雾滴有效期仅有 3~4 个月,至多半年,而国外如日本的有效期可达两年,所以差距较大,目前还无其它替代产品和技术。如果采用光接枝法,则可在薄膜表面经亲水性大的单体接枝形成亲水层,而膜的本体性能不变,这样将得到具有永久效果的防雾滴棚膜。另外,光接枝法也可用来合成具有防雾、保温、生物降解、锄草等性能的多功能地膜。

3.1.3 食品包装膜 对食品包装而言,除了表面或里层印刷、粘接、热封等必须考虑和解决的问题外,对氧、水汽和香味的阻隔性是最为主要的指标。PE 和 PP 对水汽的阻隔性优良,但对氧的阻隔性差;PET, NYLON 对氧有较高的隔离性,但对水较差;PVDC 对氧、水均具有良好的阻隔性,但成膜性及单独成膜强度差,成本高;PVOH(聚乙烯醇)是最好的隔氧性薄膜,但因其溶解于水而难通过蒸煮消毒这一关。理想的性能组合可由表面光接枝法实现。一种路线是把具有特殊阻隔性能的聚合物接枝于价廉的 PE 或 PP 膜上;二是利用光接枝层合技术(后文将介绍)制备复合膜,例如将 PVOH 夹于两 PE 膜之间可制成即隔氧又隔水的高档食品包装膜。

此外,食品或水果保鲜包装中的一种产品是防雾化、防结露保鲜袋。利用表面光接枝法可制得内表面完全亲水和吸水,而外表面憎水的保鲜袋,满足这种用途。

3.1.4 复合膜 复合膜是塑料薄膜的一种发展趋势。复合膜是指通过特殊方法把具有不同材质的薄膜层合在一起的多层膜。但该制造工艺所面临的难题是塑料薄膜的惰性表面难于粘合,而光接枝法可以从根本上解决该问题。笔者在瑞典时曾发明了“光接枝固化技术”^[5]。该技术已被用于制备复合膜,主要原理是首先把待固化反应液涂于两待层合薄膜之间并压紧、压匀。在紫外光照射下,涂层中的光敏剂将首先与两薄膜的表面氢作用产生大量自由基;这些表面自由基随后引发反应液的聚合并固化。该固化技术的优点如下:(1) 因基膜与固化粘合剂间以化学键相连,故产生无界面粘合,大大提高了剥离强度;(2) 将传统的先改性后复合的两步法合并成一步工艺,可大大降低生产投资;(3) 由于两基体薄膜是以表面接枝固化的原理而粘合的,只要薄膜表面含 C-H 键即可被层合,而对极性相配无要求。

3.2 纤维的表面改性

有机纤维的主要市场是复合材料和服装行业。在复合材料的制备中,增强纤维与基体材料的界面性能往往是最为主要的研究课题之一。诸多处理方法中,表面光接枝法是最简单且成本最低的方法之一。美国 UMWDE 的发明者认为光接枝法是最简单且成本最低的方法之一。例如美国 UMWDE 的发明者 Allied-Signal Inc 曾申请了光接枝法改进聚烯烃纤维与树脂粘接性能的专利,US 5.039.549(1991)。短纤维填充橡胶的制品中改进纤维与橡胶的粘接性也是表面光接枝法能达到的目标之一。

PET、PE 和 PP 都有纤维产品,目前只有 PET 已用作布料,而 PE、PP 均因染色问题不能商业化,如果能采用表面改性法解决此问题,则它们的价格将比 PET 要便宜得多。瑞典皇家工学院利用连续法对纤维进行表面光接枝反应,将 MGA 接枝到高强度 PE 上,用酸性染料酸橙染色,其染色增加了 3~4 倍;而丙烯酰胺 PET 纤维体系,用直接染料染色,染色吸收增加了 5.1 倍,即可改善

PET 的吸水率,又可增加花色品种。

3.3 塑料、橡胶制品的表面改性

导致有机材料使用寿命短的主要原因有两个,一个是紫外光,另一个是氧气,因此稳定材料的重要手段之一是加入紫外光稳定剂。通常是以一定比例将这类稳定剂机械混入母料中。该方法的缺点是,需使用的光稳定剂量大且影响本体性能。因此在材料表面接枝上一层光吸收剂是一种经济且有效的最佳方法。另外有关研究发现,有机材料的内部老化程度与氧气的渗透速度直接相关,因此在塑料或橡胶的表面接枝一层致密的隔氧聚合物,会大大延长制品的使用寿命。该方法也可用于塑料或橡胶制品的包装容器,如生产汽车所用的塑料油箱可以在其内表面接枝一层憎油聚合物,提高它的憎油渗透性。塑料和橡胶制品的商标、图案的印刷以及塑料零件间的粘接都与其表面性能有关,表面光接枝可以很好地履行这种职责。

3.4 特种材料的表面改性

在感光和音像材料中聚酯薄膜经常被用作为基片,改进与其它专用树脂的粘接性,改良抗静电性是该用途涉及的研究课题之一。表面光接枝不仅可通过引入强极性基团而消除静电问题,还可引入特定的反应性基团改进其与无机或有机树脂的粘接,并还可赋予薄膜新的功能。

氟塑料和硅橡胶是极惰性的高聚物。因而也是热、化学稳定性的高聚物,这使得它们成为在某些特定场合无法被别的材料取代的特种材料。但这种惰性也带来一系列的难题,如难印刷、难粘接等。最近几年,这两类材料因其在人体内的稳定性而被选为最佳生物用途材料,但生物相容性又要求材料的表面具有强的亲水性,或具有某些反应基团以便把生物活性基团引入表面。因此在这两类材料的表面引上一层极性或活性表面将会大大开拓他们的用途,促进生物、分离材料和技术的发展。

4 表面光接枝最新进展

自 80 年代以来,表面光接枝聚合主要用于上文所述的表面改性,最近几年,特别是进入 90 年代以来,表面光接枝的应用已向更高层次发展,即材料的表面高性能化或表面功能化。

以生物用途为目的的材料表面功能化是最近一些研究的热点之一。通过光接枝可将具疏水性表面的聚合物改为亲水性,以改善其生物相容性,另一种途径是把一些具有生物活性的功能团通过间接或直接的方法接枝到聚合物材料的表面。例 Tseng 等在涂有二甲基二氯硅烷的玻璃上光接枝 4-叠氮基-乙硝基蛋白质(ANP-蛋白质),接枝蛋白质的表面可以减少表面引起的血栓形成,提高血液相容性^[6]。Garnett 报道了在 PP、PVC、PS 基体高聚物上光接枝对硝基苯乙烯,然后使硝基转变为异硫氰酸根,以吸附胰蛋白酶的方法^[7]。Pashova 等曾报道了将甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸 2-羟乙酯光接枝到聚丙烯腈上,然后固定青霉素酶的方法^[8]。

传统的大分子反应试剂和催化剂是依靠大分子骨架上的反应催化基团。近几年已有人在尝试利用聚合物纤维、薄膜做为载体来制备大分子试剂和催化剂。Arai, Kubata 等人曾用气相接枝在 PE 膜上光接枝乙烯基吡啶,乙烯基咪唑等碱性基团,并测试了它们吸收 Cu^{2+} 的络合物对 H_2O_2 分解的催化行为,以及对酯解的催化效率^[9,10]。Bellobono 等报道了通过合成微孔聚丙烯膜,在沸石 BX 上固定碱金属,用于控制碱金属同乙醇的反应^[11]。Kubota 等人还研究了在 PE 表面光接枝丙烯酸然后使其转变为过氧酸的路线,分布在薄膜上的过氧基团的稳定性明显优于其它聚集形式^[12]。

其它一些用表面光接枝法合成的功能高分子有能够吸附金属离子含大量表面配位体的功能膜和纤维^[13];能够测量湿度的功能膜检测器^[14];能够对水进行抽提分离的聚乙烯凝胶膜^[15];具有温

敏作用的 PE 为载体的水凝胶等^[16]。

笔者在瑞典时,以及回国后一年多的工作时间内,在表面光接枝基础理论方面主要做了以下工作:重新论证了远紫外光(250NM~300NM)在光接枝聚合中的决定作用^[17];通过把自由基活性聚合引入表面接枝聚合以及在博士论文中提出并实践了的“光控制自枝化增长模型”,成功地对表面接枝聚合进行了控制^[18,19],因此可将羟基、羧基、酞基、环氧基、苯基、乙烯基、硅氧烷基等很方便地引上有机材料表面;可以对接枝层的厚度进行控制;可以在氟塑料、硅橡胶、聚酰亚胺、聚碳酸酯这些高惰性材料表面上实施光接枝表面改性。在应用技术方面发明了“本体表面光接枝”新工艺^[20~22]。该工艺把表面改性速度增加了近百倍,例如可将 PE、PVC 薄膜在几秒钟内改为能完全为水润湿的表面。发明了“光接枝层合”技术^[5],从而把表面光接枝变成了一种新的聚合物成型方法。

表面光接枝聚合在基础方面存在的主要问题有两个,一是二维聚合,故传统的向三个方向增长的聚合模式在这里不适用,需要进行系统、细致的基础研究以对二维聚合的机理及特点、反应过程进行表征和探索;二是表面接枝聚合物目前还没有直接表征方法,因此缺乏对聚合反应以及增长聚合物链的跟踪、测量方法及手段,而这个问题的解决需要聚合物化学家,物理学家,仪器、设备方面专家的努力。

总之,表面光接枝聚合是一个不太成熟的领域,但它在当今社会各方面的应用前景却极大地刺激了各国聚合物科学家的研究热情,这一领域必将成为国内外高分子学术界关注的热点之一。

5 参考文献

- 1 Oster G, Shibata O·J Polym Sci, 1957, 26:233~237
- 2 Allmer K, Hult A, Rönby B·J Polym Sci. Polym Chem, 1988, 26:2099~2111
- 3 Tazuke S, Kimura H·Makromol Chem, 1978, 179:2603~2612
- 4 Rönby B, Gao Z M, et al· Polymer Preprints(ACS), 1986, 27:38~39.
- 5 Rönby B, Yang W T·Sweden, Lamination by Photografting, Appl, No. 9502406-3, 1995
- 6 Tseng Y C, Kim J, Park K, et al· J Biomater Appl, 1993, 7:233~249
- 7 Garnett J L, Jankiewicz S V, Long M A, et al· Radiat Phys Chem, 1986, 27:301~309
- 8 Pashova V S, Georgiev, Dakov V A·J Appl Polym Sci, 1994, 51:807~813
- 9 Arai K, Ogiwara Y·J Appl Polym Sci, 1988, 36:1651~1658
- 10 Kubota H·Eur Polym J, 1993, 29:551~553
- 11 Bellobono I R, Selli E, Tauhi R, et al· React Polym Ion Exch Sorbents, 1988, 9:11~18
- 12 Kubota H·React Polym, 1992, 17:263~271
- 13 Arai K, Ogiwara Y·Makromol Chem, 1987, 188:1067~1073
- 14 Sakai Y, Rao V L, Sadavka Y, et al· Polym Bull, 1987, 18:501~506
- 15 Yamada K, Tatekawa S, Hirata M·J Colloid Interface Sci, 1994, 162:144~150
- 16 Kubota H, Nagaoka N, Katakai R, et al· J Appl Polym Sci, 1994, 51:925~929
- 17 Yang W T, Rönby B·Polym Bull, 1996, 37:89~96
- 18 Yang W T, Rönby B·Macromolecules, 1996, 29:3308~3310
- 19 Yang W T·Lamination by Photografting (Ph·D·Thesis), KTH in Sweden, 1996, 39
- 20 Yang W T, Rönby B·J Appl Polym Sci, 1996, 62:533543
- 21 Yang W T, Rönby B·J Appl Polym Sci, 1996, 62:545~555
- 22 Yang W T, Rönby B·J Appl Polym Sci, 1996, 63:1723~1732

(下转第 84 页)

Development of Cellulose-Based Polymer Surfactants

Zhang Liming

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Summary Cellulose-based polymer surfactants have recently received a lot of attention because they have many advantages over common synthetic polymer surfactants, such as abundant raw materials, good biodegradability and safety in use. This paper reviews their development since 1980's, involving the cellulose-based polymer surfactants containing long-chain alkyl hydrophobe, fluorocarbon hydrophobe and amphiphathic-chain segment.

Key words Water-soluble cellulose derivatives, Polymer surfactants, Viscosification property, Surface-active properties

(上接第 65 页)

Principle, Process and Application of Surface Photografting Polymerization

Yang Wantai, Yin Meizhen, Deng Jianyuan, Du Jiuming

(*Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Summary Surface photografting polymerization (SPGP) may be initiated by the photoreduction reaction of an aromatic ketone with a surface H-donors, the chain transfer of a free radical to the surface of organic materials, as well as the fragmentation of a special photo-sensitive group on the surface of materials. SPGP may be conducted by a vapor phase process, a liquid phase process or a bulk phase process. The previous applications of SPGP are surface modification of organic materials, especially polyolefins. The main properties modified by SPGP are adhesiveness, printability, paintability, dyeability, anti-fogging properties, gloss, anti-static properties, lubrication, anti-staining properties, bio-compatibility, heat sealability, and so on. In recent years, extensive researches have been reported for the functionalization of a polymer surface, e.g., the preparation of separation membrane, polymer-supported catalysts, reagents, ligands for absorption of metal ions, as well as polymer forming method.

Key words Surface photografting polymerization, Organic material, Surface modification, Functionalization of a polymer surface